

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08F210/18

C08F 4/645

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97182141.0

[43]公开日 2000年5月24日

[11]公开号 CN 1254350A

[22]申请日 1997.4.30 [21]申请号 97182141.0

[86]国际申请 PCT/US97/07252 1997.4.30

[87]国际公布 WO98/49212 英 1998.11.5

[85]进入国家阶段日期 1999.10.27

[71]申请人 唐化学原料公司

地址 美国密歇根州

共同申请人 杜邦唐弹性体公司

[72]发明人 D·J·曼戈尔德 D·D·范德伦德

L·T·卡勒

D·R·帕里克

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期

权利要求书 13 页 说明书 49 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 乙烯/ $\alpha$ -烯烃/二烯共聚物和其制备

[57]摘要

本发明涉及使用第4族金属限定几何形状配合物催化剂和一种活化助催化剂制备具有比 Bernoullian 更聚集的  $\alpha$ -烯烃分布的乙烯/ $\alpha$ -烯烃/二烯单体的无规共聚物。所述催化剂包括一种稠环萘基衍生物配位体。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃/二烯烃单体无规共聚物, 所述共聚物具有(a) 90:10 到 10:90 范围内的乙烯: $\alpha$ -烯烃的重量比率, 所述 $\alpha$ -烯烃为一种  $C_{3-20}$  $\alpha$ -烯烃; (b) 占共聚物重量 0 以上到 25%(重量)范围内的二烯  
5 单体含量; 和(c) 0.94-1.0 的 B 值, 所述 B 值通过  $^{13}C$  NMR 光谱和式  $B = P_{OE}/(2P_E P_O)$  测定, 式中  $P_E$  是来自乙烯的乙烯单元的摩尔分数,  $P_O$  是来自 $\alpha$ -烯烃的 $\alpha$ -烯烃单元的摩尔分数,  $P_{OE}$  是 $\alpha$ -烯烃/乙烯链的数目与共聚物中所有二价链数目的比率。
- 10 2. 权利要求 1 的共聚物, 其中所述 $\alpha$ -烯烃选自丙烯、丁烯-1、己烯-1 和辛烯-1, 所述二烯烃单体选自 5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚乙烯基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、1,4-己二烯、1,3-戊二烯、二环戊二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、1,3-丁二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、5-甲基-1,4-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、降冰片二烯、1,7-辛二烯和  
15 1,9-癸二烯。
3. 权利要求 1 的共聚物, 其中所述共聚物具有至少一个下列特性: 流变比率( $V_{0.1}/V_{100}$ ) 在 3-190 的范围内; 门尼粘度 ( $ML_{1+4}$ , 在 125  $^{\circ}C$ ) 在 1-150 的范围内以及反应竞聚率值(reactivity ratio product) 在 1 到 <1.25 的范围内。
- 20 4. 权利要求 1 的共聚物, 其中与对比的用相同单体、在相同温度并具有相同转化率下, 使用(四甲基环戊二烯基)-二甲基(叔丁酰氨基)硅烷钛二甲基或(四甲基环戊二烯基)-二甲基(叔丁酰氨基)硅烷钛 1,3-戊二烯作为催化剂制备的乙烯/ $\alpha$ -烯烃/二烯烃单体共聚物相比, 本发明的共聚物具有至少一种下列优越的特征: (a) 它具有比对比的  
25 共聚物至少大 10% 的流变比率, (b) 具有比对比的共聚物大至少 50% 的二烯烃含量, (c) 具有比对比共聚物大至少 1.5 倍的分子量, (d) 具有比对比共聚物至少大 2.5 倍的门尼粘度, (e) 具有比对比聚合物低至少 1 $^{\circ}C$  的玻璃态化温度( $T_g$ ) 以及具有大于 0 但小于 5% 的结晶度。

5. 制备权利要求 1-4 中任一项的共聚物的方法, 所述方法包括将乙烯、至少一种  $C_{3-20}$   $\alpha$ -烯烃单体和一种二烯烃单体与一种催化剂和一种活化助催化剂接触, 所述催化剂为相应于下式的金属配合物:



5 式中

M 为 +2、+3 或 +4 形式氧化态的钛、锆或钪;

A' 是至少两个位置被选自烷基、氟代烷基、烷氧基取代的烷基、二烷基氨基取代的烷基、甲硅烷基、甲锆烷基和其混合物的基团取代的苄基, 所述基团包含至多 40 个非氢原子, 所述 A' 还通过一个  
10 二价 Z 基团共价结合到 M 上;

Z 是经  $\sigma$ -键与 A' 和 M 两者结合的二价部分, 所述 Z 包括硼、或元素周期表第 14 族的一员, 并且也包括氮、磷、硫或氧;

X 是具有至多 60 个原子的阴离子或双阴离子配位体基团, 不包括有环、非定域的、 $\pi$ -键结合的配位体基团;

15 X' 各独立地为中性路易斯碱配位化合物, 具有至多 20 个原子;  
p 为 0、1 或 2 并且比 M 的形式氧化态少 2, 前提是当 X 为一个双阴离子配位体基团时, p 为 1; 和

q 为 0、1 或 2。

6. 权利要求 5 的方法, 其中所述催化剂选自 A 组或 B 组, A 组  
20 包括: (叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基苄基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基苄基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基苄基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基苄基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基苄基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二  
25 甲基( $\eta^5$ -2-甲基苄基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基苄基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基苄基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-

- 甲基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛
- 5 (II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷
- 10 钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷
- 15 钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲
- 20 氧基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙
- 25

- 基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄

- 基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二  
 甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)  
 二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛  
 (II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-  
 5 indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-  
 甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基  
 ( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔  
 丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、  
 (叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄  
 10 基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二  
 苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅  
 烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)  
 硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)  
 硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-  
 15 -s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-  
 indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-  
 indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧  
 基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二  
 甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)  
 20 二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄  
 基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲  
 基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄  
 基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-  
 二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-  
 25 基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-  
 indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-  
 乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨  
 基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰

- 氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二甲胺)二甲基

- ( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基；B组包括：(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛



- (II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛  
 (II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛  
 (III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔

- 丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-

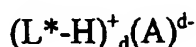
- 甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-  
 甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)  
 二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二  
 甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异  
 5 丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔  
 丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、  
 (叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二  
 烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-  
 (N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基  
 10 茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基  
 茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基  
 茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -  
 2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基  
 ( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲  
 15 基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁  
 酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁  
 酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁  
 酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基  
 -1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)  
 20 硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-  
 indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-  
 乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨  
 基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔  
 丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄  
 基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛  
 25 (II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-  
 s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲  
 基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧

- 基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-

indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基。

7. 权利要求5的方法, 其中所述催化剂为选自(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯和(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯的A组催化剂或选自(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯和(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基的B组催化剂。

8. 权利要求5-7中任一项的方法, 其中活化催化剂选自: 三(五氟苯基)硼烷、用下式表示的助催化剂:



式中:

$L^*$ 为一种中性路易斯碱;

$(L^*-H)^+$ 为一种布朗斯台德酸;

$A^d$ 是(a)一种具有电荷d-的非配位、可配伍阴离子, 而d是一个1到3的整数, 或者(b)符合式:  $[M' Q_d]$ ;

式中:

$M'$ 是+3形式氧化态的硼或铝; 和

Q各独立地选自氢负离子、二烷基酰氨基、卤根、烃基、烃氧基负离子(hydrocarbyloxy)、卤取代的烃基、卤取代的烃氧基和卤取代的甲硅烷基烃基基团(包括全卤代烃基、全卤代烃氧基和全卤代甲硅烷基烃基基团), 所述Q具有至多20个碳原子, 前提是Q为卤根的情况不会多于一次;

由式 $(L^*-H)^+(BQ_4)^-$ 表示的助催化剂；

式中：

$L^*$ 为一种中性路易斯碱；

$B$ 为3形式氧化态的硼；和

- 5  $Q$ 为至多20个非氢原子的烃基、烃氧基、氟化烃基、氟化烃氧基或氟化甲硅烷基烃基，前提是 $Q$ 为烃基的情况不多于一次；或  
一种为一种碳鎓离子和一种非配位可配伍阴离子的盐的助催化剂，由下式表示：



- 10 其中：

$C^+$ 是一种 $C_{1-20}$ 碳鎓离子；和

$Q$ 为至多20个非氢原子的烃基、烃氧基、氟化烃基、氟化烃氧基或氟化甲硅烷基烃基，前提是 $Q$ 为烃基的情况不多于一次。

9. 权利要求8的方法，其中聚合在一种清洗化合物的存在下进行，所述清洗化合物选自铝氧烷和一种根据式 $R^1_2Me(NR^2_2)$ 的第13族烃基氧化物，其中 $R^1$ 和 $R^2$ 各独立地为一种 $C_{1-30}$ 烃基， $Me$ 为一种第13族的金属。

10. 权利要求9的方法，其中所述清洗化合物是(双三甲基硅烷基酰氨基)二异丁基铝。

- 20 11. 权利要求5的方法，其中所述二烯烃选自5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚乙烯基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、1,4-己二烯、1,3-戊二烯、二环戊二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、1,3-丁二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、5-甲基-1,4-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、降冰片二烯、1,5-辛二烯和1,9-癸二烯并且接触在约40-约185℃的温度下进行。

- 25 12. 权利要求12的方法，其中所述活化助催化剂选自三(五氟苯基)硼烷、四(五氟苯基)硼酸二(氢化牛脂烷基)甲铵、四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵和四(五氟苯基)硼酸 $N,N$ -二甲基苯铵。

## 说明书

乙烯/ $\alpha$ -烯烃/二烯共聚物和其制备

5 本发明涉及乙烯( $C_2$ )、至少一种 $\alpha$ -烯烃[优选丙烯( $C_3$ )、丁烯-1、己烯-1或辛烯-1]和至少一种二烯烃单体(优选非共轭的二烯单体)的共聚物以及涉及使用源于第4族金属配合物的烯烃聚合催化剂进行的这种共聚物的制备。

限定几何形状的金属配合物和其制备方法公开于 EP-A-416815  
10 (1990年7月3日提出的美国专利申请系列第545403号); EP-A-468651 (1990年7月3日提出的美国专利申请系列第547718号); EP-A-514828 (1991年5月20日提出的美国专利申请系列第702475号); EP-A-520732 (1992年5月1日提出的美国专利申请系列第876268号)和 WO 93/19104 (1993年1月21日提出的美国专利申请系列第8003号), 以及  
15 US-A-5055438、US-A-5057475、US-A-5096867、US-A-5064802、US-A-5132380、WO95/00526 和美国临时专利申请 60-005913。含各种取代茚基的金属配合物公开于 1996年1月26日提出的美国专利申请系列第592756号和 WO95/14024 中。所有前述专利或相应美国专利申请的相关内容均通过引用并入本文。

20 本发明的一个方面是一种无规的乙烯/ $\alpha$ -烯烃/二烯单体(EAODM)共聚物, 所述共聚物具有(a) 90:10 到 10:90 范围内的乙烯: $\alpha$ -烯烃的重量比率, 所述 $\alpha$ -烯烃为一种  $C_{3-20}$  $\alpha$ -烯烃; (b) 占共聚物重量的 0 以上到 25%(重量)范围内的二烯单体含量; 和(c) 0.94 到 1.0 的 B 值, 所述 B 值通过  $^{13}C$  NMR(碳-13核磁共振)谱和式  $B = P_{OE}/(2P_E P_O)$  测定,  
25 式中  $P_E$  是来自乙烯的乙烯单元的摩尔分数,  $P_O$  是来自 $\alpha$ -烯烃的 $\alpha$ -烯烃单元的摩尔分数,  $P_{OE}$  是 $\alpha$ -烯烃/乙烯链的数目与共聚物中所有二价链数目的比率。J. C. Randall 和 J. Ray 分别在 Macromolecules 的 1982 年第 15 卷的 353 页和 1977 年第 10 卷的 773 页提供了有关 B 值的进

一步解释。Bernoullian 分布将提供 1 的 B 值，一个完全替代的聚合物将提供 2 的 B 值，嵌段聚合物例如乙烯/丙烯二嵌段聚合物将提供接近 0 的 B 值。实际应用中，低于 1 的 B 值表明聚合物具有比 Bernoullian 更聚集的  $\alpha$ -烯烃分布，大于 1 的 B 值表明聚合物具有比 Bernoullian 更离散的  $\alpha$ -烯烃分布。

供 B 值测定的  $^{13}\text{C}$  NMR 样品适当地在 50%/50%(体积比)的 1,1,2,2-四氯乙烷- $\text{d}_2$  和 1,2,4-三氯苯的溶剂共混物中制备，所述 NMR 溶剂包括使其具有 0.05 M 的乙酰丙酮酸铬(III)浓度的足够顺磁性的弛豫剂。所述样品通过将聚合物与 NMR 溶剂在经氮气清洗的具塞 10 毫米 (mm) NMR 管中以 10:90 的体积比率混合来制备。将试管中的内容物周期性地加热至回流直到达到均匀。光谱使用反门控去耦程序用  $90^\circ$  的脉冲宽度和 5-9 秒的延迟在  $130^\circ\text{C}$  下获得。

本发明的第二方面是制备所述第一方面的共聚物的方法，所述方法包括将乙烯、至少一种  $\text{C}_{3-20}\alpha$ -烯烃单体和一种二烯烃单体与一种催化剂和一种活化助催化剂接触，所述催化剂为相应于下式的金属配合物：



式中

M 为 +2、+3 或 +4 形式氧化态的钛、锆或钪；

A' 是至少两个位置被选自烷基、氟代烷基、烷氧基取代的烷基、二烷基氨基取代的烷基、甲硅烷基、甲锆烷基和其混合物基团取代的茚基，所述基团包含至多 40 个非氢原子，所述 A' 还通过一个二价 Z 基团共价结合到 M 上；

Z 是经  $\sigma$ -键与 A' 和 M 两者结合的双部分，所述 Z 包括硼或元素周期表第 14 族的一员，并且也包括氮、磷、硫或氧；

X 是具有至多 60 个原子的阴离子或双阴离子配位体基团，不包括有环、非定域的、 $\pi$ -键结合的配位体基团；



$X'$  各独立地为中性路易斯碱配位化合物, 具有至多 20 个原子;  
 $p$  为 0、1 或 2 并且比  $M$  的形式氧化态少 2, 前提是当  $X$  为一个  
 双阴离子配位体基团时,  $p$  为 1; 和  
 $q$  为 0、1 或 2。

- 5 优选的  $X'$  基团为一氧化碳; 膦, 特别是三甲膦、三乙膦、三苯  
 膦和双(1,2-二甲膦基)乙烷;  $P(OR)_3$ , 其中  $R$  为一个  $C_{1-20}$  烃基; 醚类,  
 特别是四氢呋喃(THF); 胺, 特别是吡啶、联吡啶、四甲基乙二胺  
 (TMEDA)和三乙胺; 烯烃; 和共轭二烯, 优选具有 4-40 个碳原子的  
 中性共轭二烯。包括后面  $X'$  基团的配合物包括那些金属为+2 形式氧  
 10 化态的配合物。

上述金属配合物的存在形式可为分离的晶体(任选纯晶体形式或  
 与其它配合物的混合物形式)、溶剂化加合物(任选在一种溶剂中, 特  
 别是在一种有机液体溶剂中)以及其二聚物或螯合衍生物, 其中所述  
 螯合剂是一种有机物质, 优选为一种中性路易斯碱, 特别是一种三  
 15 烃基胺、三烃基膦或其卤化衍生物。

图 I 是说明实施例 4-7 和对比例 A 所用方法的流程示意图。

本发明方法提供了在宽范围的聚合条件下特别是升高温度的条件  
 下, 高的重均分子量( $M_w$ )EAODM 共聚物或聚合物的高效生产。它们  
 特别可用于 EAODM 聚合物的溶液聚合, 其中所用二烯烃为 5-亚乙  
 20 基-2-降冰片烯(ENB)、1,4-己二烯或一种类似的非共轭二烯烃或一种  
 共轭二烯诸如 1,3-戊二烯。升高温度的使用极大地提高了这种方法的  
 生产率, 因为在升高的温度下增加的聚合物溶解度允许使用增高的  
 转化率(更高的聚合物产物浓度)而不会超过聚合设备的溶液粘度限定  
 值, 同时降低了反应产物的脱挥发分所需的能耗。

25 此中所有参照的元素周期表是指 1989 年由 CRC Press, Inc.发表  
 并且拥有版权的元素周期表。同样, 所有参照的族均是使用族次编  
 排的 IUPAC(国际纯粹化学和应用化学联合会)体系在所述元素周期表  
 中反映的族。

5 本发明的 EAODM 共聚物具有三个特征。一个是在 190℃ 的温度下的流变比率( $V_{0.1}/V_{100}$ )在约 3 到 90 的范围内。第二个是门尼粘度即 MV( $ML_{1+4}$  于 125℃, ASTM D1646-94)在 1-150、优选在 10-120、更优选在 15-100 的范围内。第三个是反应竞聚率值(RRP)在 1 到 <1.25 的范围。

10 当在 40-185℃ 的接触温度下制备时, 与相应的用相同单体和在相同温度下使用(四甲基环戊二烯基)-二甲基(叔丁酰氨基)硅烷钛二甲基或(四甲基环戊二烯基)-二甲基(叔丁酰氨基)硅烷钛 1,3-戊二烯作为催化剂制备的 EAODM 聚合物相比, 本发明的 EAODM 聚合物提供了某些改善。例如, 它们具有比相应的 EAODM 聚合物至少大 10% 的流变比率。它们也具有比相应的 EAODM 聚合物大至少 50%(重量计)的二烯烃含量、大至少 1.5 倍的  $M_w$ 、低至少 1℃ 的使用温度的一阶导数从差示扫描量热计(DSC)曲线获得的玻璃态化温度( $T_g$ )和至少大 2.5 倍的 MV。对于  $T_g$  对比来说, 相应的 EAODM 聚合物具有大于 0 但小于 5% 的结晶度。

15 本发明的方法可用于聚合  $C_2$  和至少一种  $C_{3-20}$   $\alpha$ -烯烃 (烯不饱和) 单体和一种  $C_{4-40}$  二烯烃单体。所述  $\alpha$ -烯烃可以是脂族化合物或者是芳族化合物并可包括烯不饱和化合物或有环化合物诸如环丁烯、环戊烯和降冰片烯, 包括在 5 和 6 位用  $C_{1-20}$  烷基取代的降冰片烯。所述  $\alpha$ -烯烃优选为  $C_{3-20}$  脂族化合物、更优选为  $C_{3-16}$  脂族化合物。优选的烯不饱和单体包括 4-乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、降冰片二烯和  $C_{3-10}$  脂族  $\alpha$ -烯烃(特别是乙烯、丙烯、异丁烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、辛烯-1、癸烯-1 和十二碳烯-1)和其混合物。最优选的单体是乙烯和乙烯与丙烯、丁烯-1、己烯-1 25 和辛烯-1 的至少一种和一种非共轭二烯烃特别是 ENB 的混合物。

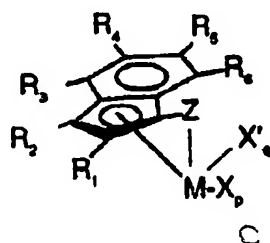
所述  $C_{4-40}$  二烯烃或二烯烃单体适合为一种非共轭二烯烃。所述非共轭二烯烃可以是一种  $C_{6-15}$  直链、支链或环烃二烯。非共轭二烯烃的例子有直链无环二烯诸如 1,4-己二烯、1,5-庚二烯和 1,6-辛二烯;

支链无环二烯诸如 5-甲基-1,4-己二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯、5,7-二甲基-1,7-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯和二氢月桂烯的混合异构体；单环脂环二烯诸如 1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和 1,5-环十二碳二烯；多环脂环稠合和桥连的环二烯诸如四氢茚、甲基四氢茚、联环戊二烯、联环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯(降冰片二烯)、甲基降冰片二烯；链烯基、亚烷基、环烯基和环亚烷基降冰片烯诸如 5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、ENB、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯和 5-亚环己基-2-降冰片烯。

当所述二烯烃是一种共轭二烯时，它可以是 1,3-戊二烯、1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、4-甲基-1,3-戊二烯或 1,3-环戊二烯。

所述二烯烃优选为一种选自 ENB、1,4-己二烯和降冰片二烯的非共轭二烯烃，更优选为 ENB。EAODM 二烯烃单体含量优选为 >0 到 25%(重量)、更优选为 0.3-20%(重量)、最优选为 0.5-15%(重量)。

优选的按照本发明使用的配位配合物是符合式 IA 的配合物：



式 IA

式中：

$R_1$  和  $R_2$  独立地为选自氢、烃基、全氟取代烃基、甲硅烷基、甲锗烷基和其混合物的基团，所述基团包括至多 20 个非氢原子，条件是  $R_1$  或  $R_2$  的至少一个不是氢；

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  独立地为选自氢、烃基、全氟取代烃基、甲硅烷基、甲锗烷基和其混合物的基团，所述基团包括至多 20 个非氢原子；

M 为钛、锆或钪；

Z 为一个二价部分，包括硼或元素周期表第 14 族的一员，并且也包括氮、磷、硫或氧，所述部分具有至多 60 个非氢原子；

p 为 0、1 或 2；

5 q 为 0 或 1；

条件是：

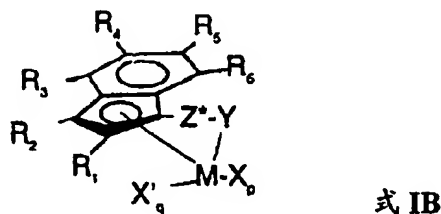
当 p 为 2，q 为 0 时，M 为 +4 形式氧化态，X 为一个阴离子配位体，选自卤根(halide)、烃基、烃氧基、二(烃基)酰氨基、二(烃基)磷基(phosphido)、烃基硫基(sulfido)和甲硅烷基，以及其卤代-、二(烃基)氨基-、烃氧基-和二(烃基)磷基-取代的衍生物，所述 X 基团具有至多 20 个非氢原子，

当 p 为 1，q 为 0 时，M 为 +3 形式氧化态，X 为一个稳定的阴离子配位体基团，选自烯丙基、2-(N,N-二甲基氨基甲基)苯基和 2-(N,N-二甲基)-氨基苄基，或 M 为 +4 形式氧化态，X 为一种共轭二烯的二价衍生物，M 和 X 一起形成一种金属环戊烯基，和

当 p 为 0，q 为 1 时，M 为 +2 形式氧化态，X' 为一中性、共轭或非共轭二烯，任选被一个或多个烃基取代，所述 X' 具有至多 40 个碳原子并且与 M 形成一种  $\pi$ -配合物。

更优选的用于本发明的配位配合物是符合式 IB 的配合物：

20



其中：

$R_1$  和  $R_2$  为氢或  $C_{1-6}$  烷基，条件是  $R_1$  或  $R_2$  的至少一个不是氢；

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  独立地选自氢或  $C_{1-6}$  烷基；

M 为钛；

Y 为 -O-、-S-、-NR\*-、-PR\*-;

Z\* 为  $\text{SiR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*_2$ 、 $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*=\text{CR}^*$ 、 $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$  或  $\text{GeR}^*_2$ ;

5 R\* 各独立地为氢或选自烷基、烃氧基、甲硅烷基、卤代烷基、卤代芳基和其混合物的一员, 所述 R\* 具有至多 20 个非氢原子并任选两个来自 Z 的 R\* 基团(当 R\* 不是氢时)或一个来自 Z 的 R\* 基团和一个来自 Y 的 R\* 基团形成一个环体系;

p 为 0、1 或 2;

q 为 0 或 1;

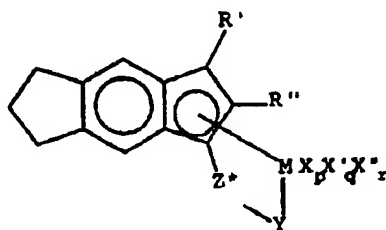
10 条件是:

当 p 为 2, q 为 0 时, M 为 +4 形式氧化态, X 独立地各为甲基或苄基;

当 p 为 1, q 为 0 时, M 为 +3 形式氧化态, X 为 2-(N,N-二甲基)氨基苄基; 或 M 为 +4 形式氧化态并且 X 为 1,4-丁二烯基, 和

15 当 p 为 0, q 为 1 时, M 为 +2 形式氧化态, X' 为 1,4-二苯基-1,3-丁二烯、2,4-己二烯或 1,3-戊二烯。后一种二烯是不对称二烯基的例子, 它导致产生实际为各种几何异构体的混合物的金属配合物。

再更优选的用于本发明的配位配合物是符合式 II 的配合物:



式 II

20 式中:

R' 为氢、烷基、二(烷基氨基)或一个亚烷基氨基, 所述 R' 具有至多 20 个碳原子;

R'' 为  $\text{C}_{1-20}$  烷基或氢;

M 为钛;

Y 为 -O-、-S-、-NR\*-、-PR\*-、-NR\*<sub>2</sub> 或 -PR\*<sub>2</sub>;

Z\* 和前面定义相同;

R\* 在各种情况下均和前述定义相同;

5 X 为一个具有至多 60 个原子的一价阴离子配位体基团, 不包括有环、非定域、 $\pi$ -键结合配位体基团类型的配位体;

X' 在各种情况下均独立地作为一种具有至多 20 个原子的中性配位化合物;

X'' 为一个具有至多 60 个原子的二价阴离子配位体基团;

p 为 0、1 或 2;

10 q 为 0 或 1; 和

r 为 0 或 1;

前提是:

15 当 p 为 2, q 和 r 为 0 时, M 为 +4 形式氧化态(或如果 Y 为 -NR\*<sub>2</sub> 或 -PR\*<sub>2</sub>, M 为 +3 形式氧化态), X 为一个阴离子配位体, 选自卤根、烃基、烃氧基、二(烃基)酰氧基、二(烃基)磷基、烃基硫基和甲硅烷基, 以及其卤代-、二(烃基)氨基-、烃氧基-和二(烃基)磷基-取代的衍生物, 所述 X 基团具有至多 30 个非氢原子,

20 当 r 为 1, p 和 q 为 0 时, M 为 +4 形式氧化态, X'' 为一个选自烃基、氧烃基和烃二氧基的一个双阴离子配位体, 所述 X 基团具有至多 30 个非氢原子,

当 p 为 1、q 和 r 为 0 时, M 为 +3 形式氧化态, X 为一个稳定的阴离子配位体基团, 选自烯丙基, 2-(N,N-二甲基氨基)苯基、2-(N,N-二甲基氨基甲基)苯基和 2-(N,N-二甲基氨基)苄基, 和

25 当 p 和 r 为 0, q 为 1, M 为 +2 形式氧化态, X' 为一种中性、共轭或非共轭二烯, 任选被一个或多个烃基取代, 所述 X' 具有至多 40 个碳原子并且与 M 形成一种  $\pi$ -配合物。

最优选的金属配合物是按照前式(II)或(III)的配合物, 其中 M、X、X'、X''、R'、R''、Z\*、Y、p、q 和 r 和前面定义相同, 条件是:

当  $p$  为 2、 $q$  和  $r$  为 0,  $M$  为 +4 形式氧化态,  $X$  各独立地为甲基、苄基或卤根;

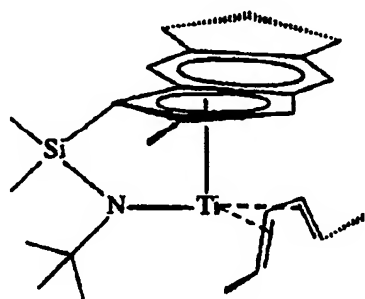
当  $p$  和  $q$  为 0、 $r$  为 1、 $M$  为 +4 形式氧化态,  $X''$  为与  $M$  形成金属环戊烯环的 1,4-丁二烯基团,

5 当  $p$  为 1、 $q$  和  $r$  为 0,  $M$  为 +3 形式氧化态,  $X$  为 2-(N,N-二甲基氨基)苄基; 和

当  $p$  和  $r$  为 0,  $q$  为 1,  $M$  为 +2 形式氧化态,  $X'$  为 1,4-二苯基-1,3-丁二烯或 1,3-戊二烯。

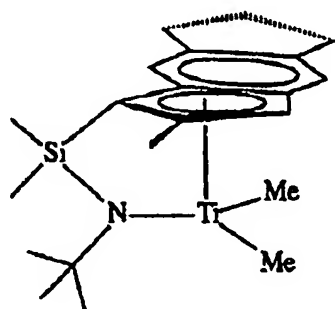
10 特别优选的相应于前面式(II)的配位配合物是根据其最终的具体用途而被特定取代的配合物。具体地说, 在乙烯、一种或多种  $\alpha$ -烯烃和一种二烯烃的共聚的催化剂组合物中使用的高度有效的金属配合物包括其中  $R'$  如上定义和  $R''$  为氢或甲基(特别是氢)的前述配合物(II)。

15 一种特别优选的配位配合物(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯的结构由式 III 表示。



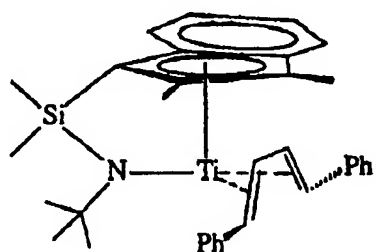
式 III

第二种特别优选的配位配合物(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基的结构由式 IV 表示。



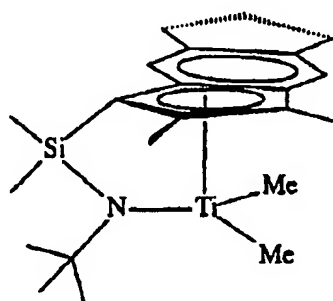
式 IV

第三种特别优选的配位配合物(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯的结构由式 V 表示。



式 V

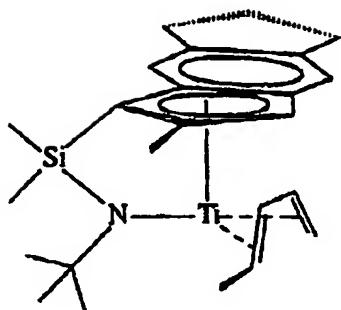
5 第四种特别优选的配位配合物(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基的结构由式 VI 表示。



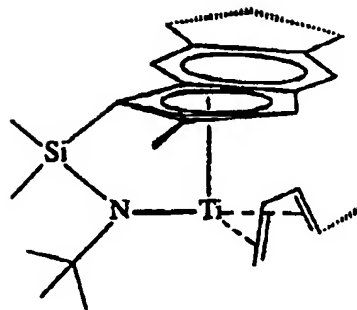
式 VI

10 第五种特别优选的配位配合物(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II) 1,3-戊二烯具有两种由式 VII 和 VIII 表示的异构体(有时称为几何异构体)。





式 VII



式 VIII

- 一组优选的金属配合物包括：(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基

- 茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基  
 $(\eta^5\text{-2-甲基茚基})$ 硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基 $(\eta^5\text{-2-甲$   
 $\text{基茚基})$ 硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅烷  
 5 钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅  
 烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅烷钛(II)2,4-  
 己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅烷钛(III)2-(N,N-二甲  
 基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅烷钛(IV)二甲基、  
 (叔丁酰氨基)二甲基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)  
 二甲氧基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨  
 10 基)二甲氧基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲  
 氧基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基 $(\eta^5\text{-$   
 $2\text{-乙基茚基})$ 硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲  
 氧基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基 $(\eta^5\text{-2-}$   
 $\text{乙基茚基})$ 硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚}$   
 15 基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基 $(\eta^5\text{-2-}$   
 $\text{乙基茚基})$ 硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基 $(\eta^5\text{-2-乙基}$   
 $\text{茚基})$ 硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$   
 硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基 $(\eta^5\text{-2-}$   
 $\text{乙基茚基})$ 硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚}$   
 20 基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅烷  
 钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$   
 硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅烷  
 钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅烷钛  
 (III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚}$   
 25 基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基 $(\eta^5\text{-2-乙基茚基})$ 硅烷  
 钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲基 $(\eta^5\text{-2-甲基-s-indacen-1-基})$ 硅烷钛  
 (II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基 $(\eta^5\text{-2-甲基-s-indacen-1-}$   
 基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基 $(\eta^5\text{-2-甲基-s-indacen-1-}$

- 基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)

- 苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基茚基)

硅烷钛(III)二苄基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛  
 (III)二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二  
 苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、  
 (二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二正  
 5 丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)  
 二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲  
 基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基  
 ( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙  
 基茛基)硅烷钛(III)二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茛基)硅烷钛(III)  
 10 二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茛基)硅烷钛(III)二甲基、(二异  
 丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茛基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲  
 基( $\eta^5$ -2-乙基茛基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茛基)  
 硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茛基)硅烷钛(III)二甲  
 基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基茛基)硅烷钛(III)二苄基、(二甲胺)  
 15 二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二甲胺)二甲基  
 ( $\eta^5$ -2-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙  
 基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-  
 s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-  
 indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-  
 20 indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-  
 indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-乙基-s-  
 indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基。该组优选的成员包括：(叔丁酰氨基)  
 二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基和(叔丁酰氨基)二甲  
 基( $\eta^5$ -2-甲基茛基)-硅烷钛(II)2,4-己二烯。

25 第二组优选的催化剂包括：(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛  
 基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二  
 甲基茛基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲  
 基茛基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)

- 硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二  
 甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)  
 硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛  
 (II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)  
 5 硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅  
 烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷  
 钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲  
 基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)  
 硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷  
 10 钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲  
 基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲  
 基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲  
 基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基  
 ( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -  
 15 2,3-二甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-  
 二甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲  
 基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲  
 基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲  
 基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰  
 20 氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)  
 乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲  
 基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔  
 丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二  
 烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-  
 25 己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛  
 (III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-  
 indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-  
 s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲

- 基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基茛基)硅烷钛(III)二苄基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-

- indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基



- ( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二甲氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔丁酰氨基)二异丙氧基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二苄基、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,4-二苯基-1,3-丁二

烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛  
 (II)1,3-戊二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-  
 1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯、(叔丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙  
 基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)2-(N,N-二甲基氨基)苄基、(叔丁酰氨基)  
 5 乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基、(叔  
 丁酰氨基)乙氧基甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二  
 苄基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二  
 甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丙胺)二  
 甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -  
 10 2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-  
 乙基茚基)硅烷钛(III)二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚  
 基)硅烷钛(III)二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅  
 烷钛(III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基茚基)硅烷钛(III)  
 二苄基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)  
 15 二甲基、(二甲胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)  
 二苄基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)  
 二甲基、(二异丙胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)  
 二苄基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)  
 二甲基、(二正丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛(III)  
 20 二苄基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷钛  
 (III)二甲基、(二异丁胺)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-3-乙基-s-indacen-1-基)硅烷  
 钛(III)二苄基。该组优选的成员包括:(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2,3-二  
 甲基茚基)硅烷钛(II)1,4-二苄基-1,3-丁二烯和(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -  
 2,3-二甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基。

25 所述配合物可通过使用大家所熟知的合成方法制备。任选可使用  
 一种还原剂来制备较低氧化态的配合物。这种方法公开于1994年5  
 月13日提出且作为WO95-00526公开的USSN8/241523中,其公开  
 的内容通过引用并入本文。所述合成在-100至300℃、优选-78至100

℃、最优选 0-50℃ 的温度下在一种合适的无干扰的溶剂中进行。此中所用的“还原剂”是指在还原条件下导致金属 M 从较高氧化态还原到较低氧化态的一种金属或化合物。适用的金属还原剂的例子有碱金属、碱土金属、铝和锌、碱金属或碱土金属的合金诸如钠/汞齐和钠/钾合金。适用的还原剂化合物的例子有萘基钠(sodium naphthalenide)、石墨酸钾、烷基锂、链二烯基锂或链二烯基钾和格利雅试剂。优选的还原剂包括碱金属或碱土金属，特别是锂和镁金属。

适合于形成催化剂配合物的反应介质包括脂族和芳族烃类、醚类和环醚类，特别是支链烃类诸如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷和其混合物；环烃和脂环烃诸如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和其混合物；芳香化合物和烃基取代的芳香化合物诸如苯、甲苯和二甲苯、C<sub>1-4</sub>二烷基醚、(聚)亚烷基二醇的 C<sub>1-4</sub>二烷基醚衍生物和四氢呋喃(THF)。前述各类物质的混合物也适用。

通过将其与活化助催化剂混合或通过适用活化技术，所述配合物可被赋予催化活性。适合此中使用的活化助催化剂包括聚合或低聚的铝氧烷，特别是甲基铝氧烷、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷或异丁基铝氧烷；中性路易斯酸诸如 C<sub>1-30</sub> 烃基取代的第 13 族化合物，特别是三烷基铝化合物或三烷基硼化合物和其卤化(包括全卤化)衍生物(每个烷基或卤化烷基具有 1-10 个碳原子)，更特别是全氟三芳基硼化合物，最特别是三(五氟苯基)硼烷(后面简称为“FAB”)；非聚合、可配伍、非配位的成离子化合物(包括在氧化条件下这种化合物的使用)，特别是可配伍、非配位阴离子的铵、磷、氧鎓、碳鎓、硅鎓或硫鎓盐的使用或者可配伍、非配位阴离子的铁钿齐(ferrocenium)盐的使用；和前述活化助催化剂的组合物及前述技术的综合使用。前述活化助催化剂和活化技术先前已经就不同的金属配合物公开于下列文献中：EP-A-277003、US-A-5153157、US-A-5064802、EP-A-468651(相当于美国专利申请系列第 07/547718 号)、EP-A-520732(相当于美国专利申请系列第 07/876268 号)和 EP-A-520732(相当于 1992 年 5 月 1

日提出的美国专利申请系列第 07/884966 号), 所述文献均通过引用并入本文。

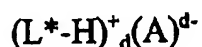
中性路易斯酸的组合物、特别是每个烷基具有 1-4 个碳原子的三烷基铝化合物和每个烃基具有 1-20 个碳原子的卤化三烷基硼化合物 (特别是 FAB) 的组合物、这种中性路易斯酸的混合物与一种聚合或低聚的铝氧烷的其它混合物和单独的中性路易斯酸(特别是 FAB)与一种聚合或低聚的铝氧烷的组合物是特别需要的活化助催化剂。第 4 族金属配合物:FAB:铝氧烷的优选摩尔比率为 1:1:1 到 1:5:20, 更优选 1:1:1.5 到 1:5:10。在本发明的方法中较低水平的铝氧烷的使用可以达到用较少的昂贵的铝氧烷助催化剂以高的催化效率制备 EAODM 聚合物的效果。另外, 聚合物具有较低水平的铝残留并因此获得更好的透明性。

适用于作为助催化剂的成离子化合物包含一种阳离子, 它是一种能够提供一个质子和一个可配伍、非配位阴离子 A<sup>-</sup>的布朗斯台德酸。此中所用的术语“非配位”是指一种阴离子或物质, 它或者并不与含第 4 族金属前体配合物和由其衍生的催化衍生物配位, 或者只与这种配合物弱配位从而仍足够易于被一种中性路易斯碱取代。非配位阴离子具体是指在阳离子金属配合物中用作电荷平衡阴离子时并不将阴离子取代基或其片段转移到阳离子而形成中性配合物的阴离子。“可配伍阴离子”是指最初形成的配合物分解时并不会降解成中性并且不会干扰所需的后续聚合反应或配合物的其它用途的阴离子。

优选的阴离子包含一单独的配位配合物, 它包括带电荷金属或准金属的核, 并且能平衡两种组分结合时可形成的活性催化剂物质(所述金属阳离子)的电荷。同样, 所述阴离子应足够易于被烯、二烯和炔不饱和化合物或其它中性路易斯碱诸如醚或腈取代。适用的金属包括但不限于铝、金和铂。适用的准金属包括但不限于硼、磷和硅。包括含一单独的金属或准金属原子的配位配合物的含阴离子化合物

当然为人们所熟知并且许多已经商品化，特别是在阴离子部分含单个硼原子的这种化合物。

优选这种助催化剂可用下列通式表示：



5 式中：

$L^*$ 为一种中性路易斯碱；

$(L^*-H)^+$ 为一种布朗斯台德酸；

$A^{d-}$ 是一种具有电荷  $d-$  的非配位、可配伍阴离子，和：

$d$  是一个 1 到 3 的整数。

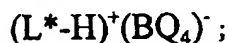
10 更优选  $A^{d-}$  符合式： $[M' Q_4]^-$ ；

式中：

$M'$  是+3 形式氧化态的硼或铝；和

15  $Q$  各独立地选自氢负离子(hydride)、二烷基酰氨基、卤根、烷基、烷氧基负离子(hydrocarbyloxide)、卤取代的烷基、卤取代的烷氧基和卤取代的甲硅烷基烷基基团(包括全卤代烷基、全卤代烷氧基和全卤代甲硅烷基烷基基团)，所述  $Q$  具有至多 20 个碳原子，前提是  $Q$  为卤根的情况不会多于一次。适用的烷氧基负离子  $Q$  基团的例子公开于 US-A-5296433 中，其内容通过引用并入本文。

20 在一种更优选的实施方案中， $d$  为 1，就是说，反离子具有一个负电荷并且为  $A^-$ 。具体可用于本发明的催化剂制备的含硼活化助催化剂可用下面通式表示：



式中：

$L^*$ 的定义和上面相同；

25  $B$  为 3 形式氧化态的硼；和

$Q$  为至多 20 个非氢原子的烷基、烷氧基、氟化烷基、氟化烷氧基或氟化甲硅烷基烷基，前提是  $Q$  为烷基的情况不多于一次。

更优选  $Q$  各为氟化芳基，特别是全氟苯基。

可在本发明的改良的催化剂的制备中用作活化助催化剂的硼化合物的例子(说明性而非限定性)有：三取代的铵盐诸如四(五氟苯基)硼酸三甲铵、四(五氟苯基)硼酸二(氢化牛脂烷基)甲铵、四(五氟苯基)硼酸三乙铵、四(五氟苯基)硼酸三丙铵、四(五氟苯基)硼酸三正丁铵、  
 5 四(五氟苯基)硼酸三仲丁铵、四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵、正丁基三(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵、苄基三(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵、四(4-(叔丁基二甲基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵、四(4-(三异丙基甲硅烷基)-2,3,5,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵、五氟苯氧基三(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵、  
 10 四(五氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯铵、四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三甲铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三乙铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三丙铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二甲铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二乙基苯铵和四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸 N,N-二甲基-2,4,6-三甲基苯铵；二烷基铵盐  
 15 诸如：四(五氟苯基)硼酸二(异丙基)铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸二甲基(叔丁基)铵和四(五氟苯基)硼酸二环己基铵；三取代的磷盐诸如：四(五氟苯基)硼酸三苯基磷、四(五氟苯基)硼酸三(邻-甲苯基)磷和四(五氟苯基)硼酸三(2,6-二甲基苯基)磷；二取代的氧鎓盐诸如：四(五氟苯基)硼酸二苯基氧鎓盐、  
 20 四(五氟苯基)硼酸二(邻甲苯基)氧鎓盐和四(五氟苯基)硼酸二(2,6-二甲基苯基)氧鎓盐；二取代的铈盐诸如：四(五氟苯基)硼酸二苯基铈、四(五氟苯基)硼酸二(邻甲苯基)铈和四(五氟苯基)硼酸双(2,6-二甲基苯基)铈。

优选的(L\*-H)<sup>+</sup>阳离子是 N,N-二甲基苯胺离子和三丁胺离子。

25 另一种适合的成离子活化助催化剂包括一种为碳鎓离子和非配位、可配伍阴离子的盐的化合物，它由下式表示：



其中：

◎<sup>+</sup>是一种 C<sub>1-20</sub> 碳鎓离子；和

A 的意义和上面相同。一种优选的碳鎓离子是三苯甲基阳离子。

还一种适合的成离子、活化助催化剂包括一种为硅鎓离子和一种非配位、可配伍阴离子的盐的化合物，它由下式表示：



式中：

R 为 C<sub>1-10</sub> 烷基，X'、q 和 A 和上面意义相同。

10 优选的硅鎓盐活化助催化剂是四(五氟苯基)硼酸三甲基硅鎓、四(五氟苯基)硼酸三乙基硅鎓和其醚取代的加合物。先前硅鎓盐已经被一般地介绍于 1993 年的 J. Chem Soc. Chem. Comm. 的 383-384 页以及 Lambert, J. B 等人在 1994, 13 的 Organometallics 的 2430-2443 页的文章中。上面的硅鎓盐作为加聚催化剂的活化助催化剂的用途公开于与 1996 年 3 月 21 日公开的 WO96/08519 相当形式的 1994 年 9 月 12 日提出的美国专利申请系列第 304314 号中，其内容通过引用并入本文。

15 醇类、硫醇类、硅烷醇和肟类与 FAB 的某些配合物也是有效的催化剂活化剂并且可按照本发明使用。这种助催化剂公开于 US-A-5296433 中，其公开的内容通过引用并入本文。

20 前述的活化助催化剂也可组合使用。一种特别优选的组合是一种每个烷基具有 1-4 个碳原子的三烷基铝或三烷基硼烷化合物与一种低聚或聚合的铝氧烷化合物的混合物。

所用的催化剂/助催化剂的摩尔比率范围优选为 1:10000 到 100:1，更优选为 1:5000 到 10:1，最优选为 1:1000 到 1:1。当铝氧烷本身被用作活化助催化剂时，被大量使用，一般以摩尔计至少为金属配合物用量的 100 倍(按照铝的摩尔数计算)。当 FAB 被用作活化助催化剂时，其与金属配合物的摩尔比率为 0.5:1 到 10:1，更优选为 1:1 到 6:1，最优选为 1:1 到 5:1。其余活化助催化剂一般与金属配合物以大致等摩尔量使用。

一般来说,所述聚合反应可在为本领域人员所熟知的齐格勒-纳塔型或 Kaminsky-Sinn 型聚合反应条件下完成,即在 0-250℃、优选在 30-200℃ 的温度和常压到 10000 大气压的压力下完成。如果需要,可使用悬浮液、溶液、淤浆、气相、固态粉末聚合或其它工艺条件。

5 当所述催化剂在气相聚合处理中使用,可使用并需要使用一种载体,特别是硅石、矾土或一种聚合物(特别是聚四氟乙烯或一种聚烯烃)。所述载体的用量优选能提供 1:100000 到 1:10、更优选 1:50000 到 1:20、最优选为 1:10000 到 1:30 的催化剂(基于金属):载体的重量比率。在大多数聚合反应中,所用的催化剂:可聚合化合物的摩尔比

10 率为  $10^{-12}$ :1 到  $10^{-1}$ :1,更优选  $10^{-9}$ :1 到  $10^{-5}$ :1。

惰性液体是适用于聚合的溶剂。例子包括直链和支链烃类诸如异丁烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷和其混合物;环族和脂环族烃类诸如环己烷、环庚烷、甲基环己烷、甲基环庚烷和其混合物;全氟化烃类诸如全氟化  $C_{4-10}$  链烷烃;和芳香和烷基取代的芳香化合物诸如苯、甲苯、二甲苯和乙苯。适用的溶剂也包括可用作单体或

15 共聚用单体的液体烯烃,包括丁二烯、环戊烯、1-己烯、1-己烷、4-乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1,4-己二烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯、二乙烯基苯、烯丙基苯和乙烯基甲苯(包括所有单独的异构体或异构体的混合物)。前述物质的混合物

20 也是适用的。如果需要,常规气态的烯烃可通过施加压力转变成液态并在此中使用。

所述催化剂可在串联或并联的分离的反应器中与至少一种另外的均相或多相聚合催化剂协同使用以便制备具有所需性质的聚合物的共混物。这种方法的一个例子公开于与美国专利申请系列第 07/904770

25 相当的 WO 94/00500 以及 1993 年 1 月 29 日提出的美国专利申请系列第 08/10958 号中,它们均通过引用并入本文。

通过在本发明的方法中使用这些催化剂,易于制备具有高的共聚用单体掺入率和相应低的密度以及具有高的 MV 的共聚物。就是说,



即使在高的反应器温度下高  $M_w$  的聚合物易于通过使用本发明的催化剂获得。该结果是高度有用的，因为  $\alpha$ -烯烃共聚物的  $M_w$  可容易地通过使用氢气或类似的链转移剂降低，而提高  $\alpha$ -烯烃共聚物的分子量通常只可通过降低反应器的聚合温度来获得。不利的是，在降低温度下聚合反应器的操作显著提高了操作费用，因为热必须从反应器移除以便维持降低的反应温度，同时热必须加入到反应器流出物中以便蒸发掉溶剂。此外，由于改善的聚合物溶解性、降低的溶液粘度和更高的聚合物浓度，生产率得到了提高。使用本催化剂，易于用高温处理获得具有  $0.85 \text{ g/cm}^3$  到  $0.96 \text{ g/cm}^3$  密度的  $\alpha$ -烯烃均聚物和共聚物。

用于本发明方法中的催化剂特别有利于制备具有高的长链支化水平的共聚物。在连续聚合过程中、特别是连续溶液聚合过程中所述催化剂的使用可使反应在高反应器温度下进行，而高的反应器温度有利于可掺入成长的聚合物中的乙烯基封端的聚合物链的形成，从而得到长的支链。这种升高的反应器温度、在高反应器温度下的高分子量(或低熔融指数)和高的共聚用单体反应性的独特组合可达到具有优良物理性质和加工性能的聚合物的经济生产。

本发明的用于制备 EAODM 共聚物的方法可以是一种溶液方法也可以是一种淤浆方法，两者均已为本领域人员所熟悉。Kaminsky 在 1985 年的 J. Poly. Sci. 第 23 卷 2151-2164 页报告了使用可溶性双(环戊二烯基)锆二甲基-铝氧烷催化剂体系进行 EP 和 EAODM 高弹体的溶液聚合。US-A-5229478 公开了一种使用类似的基于双(环戊二烯基)锆的催化剂体系的淤浆聚合。

一般来说，需要在提高二烯单体组分的反应性的条件下制备 EAODM 高弹体。上面的 US-A-5229478 以下列方式解释了其原因，尽管在此基础上获得了进展，但是上述的解释仍是对的。影响生产费用并因此影响 EAODM 的用途的一个主要因素是二烯烃单体费用。所述二烯烃是比  $C_2$  或  $C_3$  更贵的单体材料。结果，为了达到将所需程

度的二烯烃混入其中来制备具有可接受的快硫化速度的 EAODM，需要使用比掺入最终 EAODM 产物所需的二烯烃百分比过量很多的二烯烃单体浓度(以所存在的单体总浓度的百分比表示)。因为大量未反应的二烯烃单体必须从聚合反应器流出物回收供循环使用，生产费用被不必要的增加。

另外的增加 EAODM 生产费用的因素是烯烃聚合催化剂通常暴露于二烯烃中、特别是暴露于导致最终 EAODM 产物所需二烯烃掺入水平所需的高的二烯单体浓度下通常使引起乙烯和丙烯单体的聚合的催化剂的催化速率或催化活性降低。相应地，与乙烯-丙烯共聚物高弹体或其它 $\alpha$ -烯烃共聚物高弹体的生产相比，需要较低的物料通过量和较长的反应时间。

在本发明方法中使用的催化剂体系可提高二烯烃反应性从而以高收率和生产率制备 EAODM 聚合物。另外，本发明方法用大于 0 到至多 20%(重量)或更高的二烯烃含量、优选 0.3-20%(重量)、更优选 0.5-12%(重量)的二烯烃含量达到了 EAODM 聚合物经济地制备。这些 EAODM 聚合物拥有高度所需的快速硫化速度。

优选的 EAODM 高弹体具有 20 到至多 90%(重量)、更优选 30-85%(重量)、最优选 35-80%(重量)的  $C_2$  含量。

$C_2$  以外的 $\alpha$ -烯烃一般以 10-80%(重量)、更优选以 20-65%(重量)掺入到所述 EAODM 聚合物中。非共轭二烯一般以 0.5-25%(重量)、优选以 1-15%(重量)、更优选以 3-12%(重量)掺入到所述 EAODM 聚合物中。如果需要，只要总的二烯掺入比率在上面规定的限度内，可同时掺入一种以上的二烯，例如 1,4-己二烯和 ENB。

在本发明方法中所用的催化剂体系可通过将所需组分加入到通过溶液聚合方法进行聚合的溶剂中制备成均相催化剂。所述催化剂体系也可通过将所需组分吸附在一种催化剂载体材料诸如硅胶、氧化铝或其它适合的无机载体材料上作为多相催化剂制备和使用。当制备成多相形式或载于载体上的形式时，优选使用硅石作为载体材料。

多相形式的催化剂体系被用于淤浆聚合中。作为实际的限定，淤浆聚合在聚合物产物基本上不溶的液体稀释剂中进行。优选淤浆聚合的稀释剂是一种或多种  $C_{1-5}$  烃类。如果需要，饱和烃类诸如乙烷、丙烷或丁烷可作为稀释剂的全部或部分使用。同样  $\alpha$ -烯烃单体或不同  $\alpha$ -烯烃单体的混合物可作为稀释剂的全部或部分使用。最优选所述稀释剂至少其大部分为  $\alpha$ -烯烃单体或待聚合的单体。

正如上面所述，本发明的 EAODM 聚合物也可通过另一种大家熟悉的方法即气相聚合来制备，其中反应器的冷却一般通过挥发性物质如循环气体、惰性液体或用于制备 EAODM 聚合物的单体或二烯烃的蒸发冷却来进行。一种适合的惰性液体是  $C_{3-8}$  饱和烃类单体，优选  $C_{4-6}$  饱和烃类单体。所述挥发性物质或液体在热流化床中蒸发形成与流化气体混合的一种气体。这种类型的方法被描述于例如 EP 89691；US-A-4543399；WO 94/25495；WO 94/28032 和 US-A-5352749 中，其内容通过引用并入本文。其它在 US-A-4588790；US-A-4543399；US-A-5352749；US-A-5436304；US-A-5405922；US-A-5462999；US-A-5461123；US-A-5453471；US-A-5032562；US-A-5028670；US-A-5473028；US-A-5106804；US-A-5541270；EP-A-659773；EP-A-692500；和 PCT 申请 WO 94/29032；WO 94/25497；WO 94/25495；WO 94/28032；WO 95/13305；WO 94/26793 和 WO 95/07942 中发现的有关内容也通过引用并入本文。

在气体流化床中发生的聚合反应通过连续或半连续地加入催化剂来催化。这种催化剂可载于一种无机或有机载体材料上。

适用于本发明的实施的气相方法优选为连续方法，反应剂被连续供应到反应器的反应区，同时产物从反应器的反应区移除，依此在反应器的反应区中的提供常规规模的稳定态环境。

相反，用于反应的各种组分溶液聚合条件使用一种溶剂。优选的溶剂包括矿物油和在各种反应温度下为液体的烃类。可用溶剂的例子包括链烷烃诸如戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷和壬烷以于包

括煤油和可购自 Exxon Chemicals Inc. 的 Isopar E<sup>TM</sup>; 环烷烃诸如环戊烷和环己烷; 和芳香物质诸如苯、甲苯、二甲苯、乙苯和二乙苯的链烷烃的混合物。

5 各种组分以及所回收的催化剂组分应该总是免受氧气和湿气的接触。所以, 所述催化剂组分和催化剂应该并优选在没有氧气和湿气的气氛中制备和回收。因此, 所述反应优选在一种干燥的、惰性气体诸如像氮气的存在下进行。

10 乙烯被加入到反应容器中, 其量足以维持超过 $\alpha$ -烯烃和二烯烃单体的组合蒸汽压力的差压。聚合物的  $C_2$  含量由  $C_2$  差压与总反应器压力的比率决定。一般来说, 聚合在 10-1000 磅/英寸<sup>2</sup> (psi) (70-7000 kPa)、最优选在 40-400 psi (30-300 kPa) 的  $C_2$  差压下进行。适用的聚合温度为 25-200 $^{\circ}$ C、优选为 65-170 $^{\circ}$ C、最优选为大于 75 $^{\circ}$ C-140 $^{\circ}$ C。

15 聚合可分批进行, 也可连续进行。优选采用连续方法, 其中催化剂、乙烯、 $\alpha$ -烯烃、二烯和任选的溶剂被连续供应到反应区, 聚合物产物则连续从其中移出。

一种执行这种聚合方法的方式(并不构成对本发明范围的限制)如下:  $\alpha$ -烯烃和溶剂、二烯单体和  $C_2$  单体一起连续导入到一个搅拌釜反应器中。反应器包含一种基本上由  $C_2$ 、 $C_3$  和二烯单体与溶剂或另外的稀释剂一起组成的液相。如果需要, 也可加入少量“H”-枝诱导二烯(“H”-branch inducing diene)诸如降冰片二烯、1,7-辛二烯或 1,9-癸二烯。催化剂和助催化剂被连续导入到反应器液相中。反应器温度和压力可通过调节溶剂/单体比率、催化剂加入速率以及通过冷却或加热旋管、夹套或两者来控制。聚合速率通过催化剂加入的速率来控制。聚合物产物的乙烯含量通过反应器中乙烯、 $\alpha$ -烯烃和二烯烃的量决定, 而反应器中乙烯、 $\alpha$ -烯烃和二烯烃的量则通过控制这些组分往反应器的进料速率来控制。正如本领域人员所熟知的, 聚合物产物的分子量任选通过控制其它聚合变量诸如温度、单体浓度来控制或通过将氢气流导入到反应器中来控制。将反应器流出物与催化

25

剂钝化剂(kill agent)诸如水接触。聚合物溶液可任选被加热并且聚合物产物可通过减压闪蒸蒸除气态乙烯和丙烯以及残留的二烯烃和残留的溶剂或稀释剂来回收, 如果需要, 可在设备诸如脱挥发分挤压机中进一步脱挥发分。在一连续方法中, 催化剂和聚合物在反应器

5 中的平均停留时间一般为 5 分钟到 8 小时, 优选为 10 分钟到 6 小时。

在一优选的操作方式中, 所述聚合在包括两个串联或并联的反应器的连续溶液聚合体系中进行。在一个反应器中, 形成较高分子量产物( $M_w$  从 300000 到 600000、更优选从 325000 到 500000), 而在第二个反应器中形成较低分子量( $M_w$  为 50000 到 300000)的产物。作为一种可替换方法, 相同分子量的产物可在两个反应器的每一个中制备。终产物为两个反应器流出物的共混物, 其在脱挥发分前合并形成两种聚合物产物的均匀共混物。这种双反应器方法可制备具有改善性质的产物。在一个优选的实施方案中, 反应器被串联, 就是说从第一个反应器的流出物加入到第二个反应器中并且新的单体、溶剂和氢气被加入到第二个反应器中。调节反应器条件从而使第一个

10 反应器产生的聚合物与第二个反应器产生的聚合物的重量比率为 20:80 到 80:20。但是如果需要, 可使用更宽范围的重重量比率。此外, 控制第二个反应器的温度以便产生较低  $M_w$  的产物。该系统可有益地用于制备具有大的 MV 范围以及优良的强度和加工性能的 EAODM

15 产物。优选将所得到的产物的 MV 调节到 1-150、更优选 10-120、最优选 15-100 的范围。尽管这种优选的操作方式使用两个反应器, 但也可使用三个或更多的反应器。

### 实施例

下面实施例用于说明本发明, 但是并不是明示或暗指本发明的范围。除非另加说明, 所有分数和百分比均是以重量计。本发明的实

25 施例用阿拉伯数字编号, 对比例用字母表示。

对于催化剂的实施例,  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  核磁共振(NMR)光谱在一台 Varian XL(300 MHz)分光计上记录。化学位移以 TMS(四甲基硅烷)为基准测

定或者通过相对于 TMS 的在  $\text{CDCl}_3$  中的残留  $\text{CHCl}_3$  或在  $\text{C}_6\text{D}_6$  中的残留  $\text{C}_6\text{HD}_5$  来测定。四氢呋喃(THF)、乙醚、甲苯和己烷在通过装有活化氧化铝和氧化铝负载的混合金属氧化物催化剂(可购自 Engelhard Corp. 的 Q-5<sup>®</sup> 催化剂)双柱后使用。化合物正丁基锂、氯化钾、所有格利雅试剂和 1,4-二苯基-1,3-丁二烯均即购即用(均购自 Aldrich Chemical Company)。所有催化剂的合成均使用手套箱和高真空技术的组合在干燥的氮气气氛下进行。

聚合物实例制备使用连续方法或分批方法。用分批方法时, 单体和其它规定的组分在反应开始前加入到反应器装置中。对于连续方法来说, 单体按需要加入到反应器装置中, 用流量变化改变单体浓度。每个实施例指定了方法类型和条件。一个到两个小时的聚合反应时间一般足以让反应达到一个平衡点并且提供代表性聚合物样品供分析。

EAODM 聚合物的物理性质评价使用一些标准试验方法: MV; 通过傅立叶变换红外分析(FTIR)进行组成分析(ASTM D3900); 和密度(ASTM D-792)。其它固有性质包括按前面所述测定的 B 值、按下面所述测定的流变比率和也按下面所述测定的反应竞聚率值。

流变比率( $V_{0.1}/V_{100}$ )通过在一台 Rheometric Scientific, Inc. ARES(Advanced Rheometric Expansion System)动态力学波谱计(DMS)上使用熔体流变学技术测试样品来测定。使用动态频率模式和固定 2 毫米间距的 25 毫米直径的平行板在  $190^\circ\text{C}$  下测定样品。用 8% 的应变率和每秒从 0.1 到 100 弧度(弧度/秒)逐渐增加的振荡度, 每十个频率取 5 个数据点分析。每个样品(成片或成包)在  $180^\circ\text{C}$  在 20000 psi (137.9 兆帕(MPa))压力下压模 1 分钟而形成 1/8 英寸(0.049 cm)厚的 3 英寸(1.18 厘米(cm))板(plaque)。将所述板骤冷并冷却(用 1 分钟的时间)到室温。从较大板的中心部分切割出 25 毫米的板。然后将这些 25 毫米直径的板的等分物插入到  $190^\circ\text{C}$  的 ARES 中并在开始测试前让其平衡 5 分钟。为了减少氧化降解, 整个分析过程中样品被保持在氮气

环境中。通过 ARES2/A5:RSI Orchestraor Windows 95 基的软件包完成数据换算和处理。根据粘度对剪切速率曲线的斜率测量  $V_{0.1}/V_{100}$  比率(流变比率或“RR”)。

5 反应竞聚率  $r_1$  和  $r_2$  根据末端共聚方式从在  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱中二价基和三价基的分布来计算, 反应竞聚率值(RRP)通过将所述两个值( $r_1$  和  $r_2$ )相乘来得到。 $^{13}\text{C}$  NMR 样品的制备按上面的详细说明完成。

10 聚合物结晶性通过使用一台配有液氮冷却附件的 TA DSC-2920 经差示扫描量热法(DSC)测定。样品被制备成薄膜并置于铝盘中。最初将其加热到  $180^\circ\text{C}$  并维持该温度 4 分钟确保基本上完全熔融。然后以  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  冷却到  $-100^\circ\text{C}$ , 并再以  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  加热到  $150^\circ\text{C}$ 。使用温度的一次导数从熔点曲线获得所述  $T_g$ 。总熔融热从熔融曲线下方的面积获得。百分结晶度通过将总熔融热除以聚乙烯的熔融热值(每克 292 焦耳(J/g))来确定。

15 催化剂效力(Cat. Eff)通过每磅催化剂中的第 IV 族金属(MM#/#)相应的百万磅聚合物来给出。对于分批方法来说, 通过聚合物产物的重量除以加入到反应器中第 IV 族金属的量来确定。对于连续方法来说, 聚合物产物重量通过测得的乙烯或出口转化率来确定。

20 代表本发明的 EAODM 聚合物的例子使用按下面所述制备的催化剂, 而对比例的 EAODM 聚合物使用诸如在 US-A-5491246; US-A-5486632 和 US-A-5470993 中所述的限定几何形状的催化剂制备。

#### 催化剂制备

实施例 1-(叔丁酰氨基)-二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(IV)二甲基的合成

#### 1a) 5,6,7-四氢-2-甲基-s-indacen-1-酮的制备

25 随着在氮气流下缓慢加入固体形式的  $\text{AlCl}_3$ (201.36 g, 1.5101 摩尔), 在  $0^\circ\text{C}$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (500 毫升)中搅拌 1,2-二氢化茚(59.0876 g, 0.5000 摩尔)和 2-溴异丁基溴化物(114.9493 g, 0.5000 摩尔)。然后将该混合物在  $20$ - $25^\circ\text{C}$  搅拌 6 小时。到反应时间后将混合物倾倒在冰上并放置

16 小时。然后将混合物荡析到分液漏斗中并将残留的盐用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  充分洗涤。然后分离有机层并除去挥发物而分离出一种深色油。真空蒸馏分离出黄色油状的所需产物(82.43 g, 88.5%收率)。

1b) s-indacen-1,2,3,5-四氢-6-甲基的制备

5        在  $0^\circ\text{C}$ 、在氮气气氛下在乙醚(150 mL)中搅拌实施例 1a)的产物(40.00 g, 0.2148 摩尔), 同时缓慢加入  $\text{NaBH}_4$ (8.12 g, 0.2148 摩尔)和 EtOH (100 mL)以提供一种混合物, 然后将其搅拌并在  $20-25^\circ\text{C}$  的温度下反应 16 小时。然后, 将混合物倾倒在冰上并用 1 M HCl 水溶液酸化。然后有机部分用 1 M HCl( $2 \times 100$  mL)洗涤。然后从溶液除去挥发分并将残渣重新溶解于苯中并使用迪安斯达克装置用对甲苯磺酸(0.11 g)回流 5 小时。然后将混合物用 1 M  $\text{NaHCO}_3$ ( $2 \times 100$  mL)提取。分离有机层并除去挥发物, 分离出白色结晶固体状的所需产物(28.36 g, 77.6%收率)。

1c) (1,5,6,7-四氢-2-甲基-s-indacen-1-基)锂的制备

15        在己烷(400 mL)中搅拌实施例 1b)的产物(25.000 g, 0.14684 摩尔), 同时缓慢加入正丁基锂(0.17621 摩尔, 70.48 mL 的 2.5 M 己烷溶液)形成反应混合物, 将混合物搅拌并让其反应 16 小时, 形成固体沉淀。然后将混合物过滤分离出不需要进一步纯化或分析的淡黄色固体状的所需产物(24.3690 g, 94.2%收率)。

20        1d) N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,5,6,7-四氢-2-甲基-s-indacen-1-基)甲硅烷胺的制备

用 1 小时时间将在四氢呋喃(THF)(200 mL)中的实施例 1c)产物(25.0 g, 0.1419 摩尔)滴加到在 THF(250 mL)中的二甲基甲硅烷基(叔丁酰氨基)氯化物(23.518 g, 0.1419 摩尔)中形成反应混合物, 然后搅拌  
25        这种反应混合物并让其反应 20 小时。此后, 除去挥发分并用己烷萃取残渣并过滤。除去己烷分离出红黄色油状的所需产物(37.55 g, 88.0%收率)。

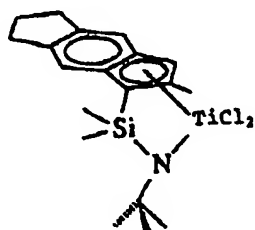
1e) N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-1-(1,5,6,7-四氢-2-甲基-s-



## indacen-1-基)甲硅烷氯化二锂的制备

搅拌在己烷(110 mL)中的实施例 1d)产物(8.00 g, 0.2671 摩尔), 同时滴加正丁基锂(0.05876 摩尔, 23.5 mL 2.5M 己烷溶液)形成反应混合物, 然后搅拌反应混合物并让其反应 16 小时。此后, 通过过滤分离出没有经进一步纯化和分析而使用的淡黄色固体状所需产物 (6.22 g, 75%收率)。

1f) [N-(1,1-二甲基乙基)-1,1-二甲基-(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-四氢-2-甲基-s-indacen-1-基]甲硅烷氨基(aminto)(2-)-N]钛的制备



将在 THF(40 mL)中的实施例 1e)产物(4.504 g, 0.01446 摩尔)滴加到  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (5.359 g, 0.001446 摩尔)在 THF(100 mL)的淤浆中, 在加入  $\text{PbCl}_2$ (2.614 g, 0.000940 摩尔)前搅拌 1 小时, 并再继续搅拌 1 小时。此后, 除去挥发分并用甲苯萃取残渣并过滤。除去甲苯后分离出深色残渣。将残渣在己烷中制成淤浆后通过过滤分离出红色固体状的所需产物(3.94 g, 65.0%收率)。

## 1g) 式 IV 配合物的合成

搅拌乙醚(30 mL)中的实施例 1f)产物(0.450 g, 0.00108 摩尔), 同时缓慢加入  $\text{MeMgBr}$ (0.00324 摩尔, 1.08 mL 3.0t M 的乙醚溶液)形成反应混合物, 然后将其搅拌并让其反应 30 分钟。此后, 除去挥发分并用己烷萃取残渣并过滤。除去己烷后分离出固体状的所需产物(0.37 g, 90.6%收率)。

## 实施例 2-式 II 配合物的合成

在一干燥箱(手套箱)中, 将(叔丁酰氨基)二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-

indacen-1-基)硅烷钛二氯化物(实施例 1f)(0.300 g, 0.72 毫摩尔)悬浮在 100 mL 园底烧瓶的 50 mL 环己烷中。将 10 个当量的 2,4-己二烯异构体的混合物(0.822 mL, 7.21 mmol)加入到烧瓶的内容物中形成混合物。将 2.25 当量的 2.0 M 正丁基氯化镁的  $\text{Et}_2\text{O}$  溶液(0.81 mL, 1.62 mmol)加入到混合物中形成反应混合物。将所述烧瓶装上冷凝器并将反应混合物加热至回流 1 小时。冷却后, 减压除去挥发分, 然后将残渣用己烷提取并通过在一个 10-15 mm 玻璃料上的硅藻土过滤助剂过滤。减压除去己烷获得 0.29 克棕色油性固体状的所需产物(等于 94% 收率)。该产物通过  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 鉴定为(叔丁酰氨基)-二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)2,4-己二烯。

#### 实施例 3-式 VII 和 VIII 配合物的合成

除了用 15 当量 1,3-戊二烯(1.08 mL, 10.81 mmol)的异构体的混合物代替 10 当量己二烯异构体的混合物、2 当量 2.5 M 正丁基锂的己烷溶液(0.58 mL, 1.44 mmol)代替 2.25 当量 2.0 M 正丁基氯化镁的  $\text{Et}_2\text{O}$  溶液以及将回流时间提高到 3 小时外, 使用实施例 2 的装置和步骤获得 0.257 g 棕色油状固体(86%收率)。该固体物通过  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 鉴定为(叔丁酰氨基)-二甲基( $\eta^5$ -2-甲基-s-indacen-1-基)硅烷钛(II)1,3-戊二烯。将源于相应于在 indacenyl 环上的甲基的 1,3-戊二烯的定向的两种几何异构体的混合物分离成如式 VII 和 VIII 所示的产物。

#### 实施例 4-7 和对比例 A 和 B

在一个设计成连续加入反应剂和连续移出聚合物溶液、脱挥发分和聚合物回收的 3.8 升搅拌反应器中, 除了在表 1A-1C 中所示的某些修改外, 使用相同的基本步骤制备五个乙烯/丙烯/ENB 三元共聚物组合物样品, 四个代表本发明(实施例 4-7), 一个为对比例(对比例 A)。使用实施例 1 的催化剂制备实施例 4-7。使用(四甲基环戊二烯基)-二甲基(叔丁酰氨基)硅烷钛 1,3-戊二烯作为催化剂制备对比例 A。所有五个样品的助催化剂为 FAB。实施例 4-5 和对比例 A 的清洗化合物是 MMAO(三异丁基铝改性的甲基铝氧烷)。实施例 6 和 7 的清洗化

合物分别为 DIEL-N((二异丙酰氨基)二乙基铝)和 DIBAL-NS((双三甲基硅烷酰氨基)二异丁基铝)。对于实施例 4-7 来说, FAB 和钛 Ti 的摩尔比率为 3.0, 对于对比例 A 来说为 3.6。对于对比例 A 来说, 熔体指数(MI)为 25.0 g/10 分钟。MI 用于对比例 A 是因为其  $M_w$  太低而不能测得 MV。实施例 4-7 具有足够高的  $M_w$  来测得 MV。

另一个对比例(B)以类似方式制备, 但没有氢气。该聚合物的组成类似于实施例 4-7, 氢气的去除可制备出更接近分子量要求的聚合物。

参照图 1, 乙烯(4)、丙烯(5)和氢气(6)混合成一个流(16)后导入到包括混合的链烷烃溶剂(可购自 Exxon Chemicals Inc. 的 Isopar-ETM)(1)和二烯烃(2)的稀释剂混合物(3)中以形成一股混合的原料流(7)而被连续注入到反应器(10)中。将催化剂(8)和助催化剂与清洗化合物(9)的共混物混合形成单独流, 也连续注入到反应器中。

表 IA 显示了以磅/小时(pph)为单位的溶剂、乙烯( $C_2$ )和丙烯( $C_3$ )的流量。表 IA 也显示了  $C_2$  的百分转化率和聚合物生产率(pph)。表 IB 显示了以每百万份 Al 的份数(ppm)为单位的催化剂(Cat)、助催化剂(Cocat)和清洗剂(Scav)的浓度。表 IB 也显示了助催化剂与金属(M)的比率(其中 M 为钛(Ti))以及催化剂、助催化剂和清洗剂的流量(pph)。表 IC 显示了以  $^{\circ}C$  为单位的反应器温度(Temp)、以每分钟标准立方厘米(sccm)为单位的氢气流量、ENB 流量(pph)、清洗剂:钛(Scav/Ti)的比率和聚合物的性质(MV、MI 和 EAODM 组成(通过 FTIR 测定)、B 值、 $V_{0.1}/V_{100}$  和 RRP。

反应器流出物流(15)被连续导入到一个分离器(11)中, 在那里熔融的聚合物被连续地与未反应的共聚用单体、未反应的乙烯、未反应的氢气、未反应的 ENB 和溶剂(14)分离。随后熔融的聚合物被线料切断或切粒并且在水浴或制粒机(12)中冷却后固体颗粒被收集(13)。

表 IA

实施例	溶剂流量 (pph)	C <sub>2</sub> 流量 (pph)	C <sub>3</sub> 流量 (pph)	C <sub>2</sub> 转化 率(%)	反应器压力 (psig/MPa)	聚合物生产 率(pph)
4	37.5	2.4	3.6	75.1	475.2/3.28	4.0
5	38.0	2.4	3.6	76.7	474.9/3.27	4.1
6	36.6	2.4	3.6	77.2	475.4/3.28	4.1
7	37.0	2.4	3.6	75.9	475.2/3.28	4.0
A	35.1	2.4	3.6	77.0	474.9/3.27	4.3
B	36.9	2.4	3.6	74.6	474.9/3.27	4.06

5

表 IB

实施 例	催化剂浓 度(ppm)	助催化剂 浓度(ppm)	清洗剂浓 度(ppm)	助催化剂 /Ti 比率	催化剂流 量(pph)	助催化剂 流量(pph)	清洗剂流 量(pph)
4	12.3	348.3	42.7	3.0	0.152	0.172	0.150
5	12.3	348.3	42.7	3.0	0.094	0.106	0.090
6	3.3	76.4	6.4	3.0	0.541	0.750	0.310
7	3.3	76.4	12.5	3.0	0.319	0.442	0.475
A	6.6	198.1	21.1	3.6	0.742	0.949	1.240
B	6.6	198.2	21.4	3.6	0.285	0.365	0.477

9.10.23

表 IC

实施例	反应器 温度(°C)	H <sub>2</sub> 流量 (sccm)	ENB 流 量(pph)	催化剂效 力(MM#/#)	清洗剂/ Ti 比率	B 值	V <sub>0.1</sub> /V <sub>100</sub>	MV	RRP	C <sub>2</sub> (wt%)	C <sub>3</sub> (wt%)	ENB (wt%)	MW (MW)	MWD
4	90.7	25.9	0.70	2.16	6.1	0.95	13.8	29.6	1.24	44.3	48.2	7.5	132500	1.98
5	90.9	25.9	0.40	3.58	5.9	--		24.4	--	44.0	51.5	4.5	123200	1.96
6	90.5	26.0	0.40	2.29	2.0	--	11.3	26.3	--	44.7	50.8	4.6	121100	2.51
7	89.6	26.0	0.40	3.84	10.0	1.0	13.4	31.6	1.23	44.6	51.0	4.5	139700	2.03
A	90.8	25.9	0.70	0.87	9.5	0.90		1.3	1.55	44.1	51.4	4.5	51300	1.85
B	90.8	0.0	0.70	2.16	9.6	--	10.5	18.6	--	43.4	51.4	5.2	101800	2.08

在表 IC 中所示的数据说明了几点。第一，在基本上相同的反应条件下，正如 MV 测量值所示实施例 4-7 聚合物的  $M_w$  比对比例 A 大一个数量级。这种  $M_w$  的增加并不受反应中所用的清洗剂类型的显著影响。第二，在相等的 ENB 流量(实施例 4 和对比例 A)下，掺入到聚合物中的 ENB 有 66.7% 的增加。为了获得像对比例 A 的 ENB 的浓度，实施例 5-7 的 ENB 流量必须从 0.7pph 降低到 0.4 pph。对比例 A 与实施例 5 的比较表明了从 ENB 掺入点来看，在制备基本相同的聚合物中显著提高的催化剂效力。

在表 IC 中的数据也表明了正如由实施例 4-7 所代表的本发明的聚合物具有所需的剪切稀化性能和满意的长链支化水平。所述  $V_{0.1}/V_{100}$  比率(流变比率)是测定粘度对剪切速率曲线的斜率的一种方法。高的  $V_{0.1}/V_{100}$  比率如实施例 4-7 的比率是指相对于像对比例 B 的低  $V_{0.1}/V_{100}$  比率来说具有更大的切敏度或剪切稀化。因为剪切稀化一般受 MWD 和长链支化水平两者的影响，以及因为实施例 4-7 的聚合物和对比例 A 和 B 的聚合物均具有类似的分子量分布(MWD)，所以较高的  $V_{0.1}/V_{100}$  比率也表明了更多的长链支化。通过比较实施例 4-7 与对比例 B 证明，在相同 MV 下，本发明的聚合物具有比对比例聚合物更高的流变比率。没有氢气下制备的对比例 B 具有比实施例 4-7 的任一个更低的  $V_{0.1}/V_{100}$  比率。因为缺乏氢气一般导致更高水平的烯不饱和并因此导致增强的长链支化和更高的剪切稀化性能以及更高的  $V_{0.1}/V_{100}$  比率，该数据表明并不需要将氢气排除在本发明方法之外。

#### 实施例 8

使用装有 1448 g Isopar ETM(混合链烷烃, 可购自 Exxon Chemicals, Inc.)、230.3 g 丙烯、32.9 g ENB 和 13.8 毫摩尔(mMol)氢气的 3.8 升不锈钢反应器进行乙烯、丙烯和 ENB 的三元共聚。将该反应器加热加 100℃，然后用乙烯饱和到 460 psig(3.24 MPa)。通过一起注射 1.0 微摩尔(0.005 M 溶液)的实施例 1 的催化剂、1.5 微摩尔作为助催化

剂的 FAB(0.0075 M 溶液)、10.0 微摩尔作为清洗剂的(二异丙酰氨基)二乙基铝(0.050 M 溶液)和足量的使总体积为 18 mL 的 Isopar E™, 在干燥箱中制备所述催化剂。然后经注射器将所述催化剂溶液转移到催化剂加入环线中并使用高压溶剂流用约 4 分钟时间注入到反应器中。让聚合反应进行 10 分钟, 同时按需要送入乙烯以维持 460 psig(3.24 MPa)的压力。在反应时消耗的乙烯量使用质量流量计监测。然后将聚合物溶液从反应器倾入到氮气清洗过的玻璃罐中并加入每百万份聚合物约 2000 份(ppm)的稳定剂(Irgafos 186™和 Irganox™ 1076)并与聚合物溶液充分混合。将经稳定化的聚合物溶液倾倒入一个盘中, 空气干燥过夜, 然后在一个设定在 120℃ 温度的真空干燥箱中放置一天彻底干燥。

三元共聚物的产量为 89.7 g, 催化剂效力为 190 万。所述三元共聚物具有 2.1 的 C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> 重量比率[C<sub>2</sub> 为 64.5%(重量), C<sub>3</sub> 为 30.1%(重量)]和 5.5%(重量)的 ENB 含量。其 MV 为 84.4, 分子量(M<sub>w</sub>)为 185500, MWD(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)为 2.04。其 B 值为 0.96, 乙烯/丙烯的 RRP 为 1.16。所述三元共聚物具有 -44.9℃ 的 T<sub>g</sub> 和 4.2% 的结晶度。

#### 实施例 9

使用实施例 8 的装置、催化剂和步骤, 通过将 1457 g Isopar E™、232.4 g 丙烯、33.8 g ENB 和 13.8 毫摩尔(mMol)氢气装入反应器中制备乙烯/丙烯/ENB 三元共聚物。三元共聚物的产量为 104.7 g, 催化剂效力为 220 万。所述三元共聚物具有 2.0 的乙烯/丙烯重量比率[乙烯为 65.4%(重量), 丙烯为 32.1%(重量)]和 2.5%(重量)的 ENB 含量。其 MV 为 33.0, M<sub>w</sub> 为 134300, MWD 为 1.78。其 B 值为 0.94, 乙烯/丙烯的 RRP 为 1.21。所述三元共聚物具有 -46.9℃ 的 T<sub>g</sub> 和 6.2% 的结晶度。

#### 对比例 C(C05R03)

使用实施例 4-7 和对比例 A 和 B 的装置和步骤并以(四甲基环戊二烯基)二甲基(叔丁酰氨基)硅烷钛二甲基作为催化剂、FAB 作为助

99.10.27

催化剂和 MMAO 作为清洗化合物，通过将下表所示量的各组分流入反应器中制备乙烯/丙烯/ENB 三元共聚物。其 Al/Ti 比率为 6:1，所示 MMAO 流量为 0.3 pph，MMAO 浓度为 24.91 ppm(基于\_\_\_)。与对比例 B 一样，没有氢气流。表 IIA 和 IIB 显示了聚合参数和所得到聚合物的性质。



表 II A

实施例	溶剂流量(pph)	C2 流量(pph)	C3 流量(pph)	溶剂/C2 比率	C2 转化率(%)	反应器压力(psig/MPa)	聚合物生产率(pph)	催化剂浓度(ppm)	助催化剂浓度(ppm)	助催化剂/Ti 比率	催化剂流量(pph)
C	39.0	3.0	1.46	10.1	70.1	475	3.88	6	176.8	2.99	0.372

表 II B

实施例	反应器温度(°C)	催化剂流量(pph)	ENB 流量(pph)	催化剂效力(MM#/#)	B 值	$V_{0.1}/V_{100}$	MV	RRP	C <sub>2</sub> (wt%)	C <sub>3</sub> (wt%)	ENB (wt%)	M <sub>w</sub>	MWD
C	89.5	0.404	0.53	1.76	0.93	6.7	23.0	1.47	69.6	26.9	3.4	112800	1.83

正像对于对比例 B 在表 IC 中所示的那样, 在表 IIB 中的数据指明了按照本发明生产的聚合物即使用同样的原料、在相同的条件下, 但用不同的催化剂制备也明显与用后面催化剂制备的聚合物不同。

#### 实施例 10

5 使用实施例 8 的装置和步骤和实施例 2 的催化剂, 通过将 1455 g Isopar E™、303.3 g 丁烯-1、42.6 g ENB 和 9.46 mMol 氢气装入反应器中制备乙烯/丁烯-1/ENB 三元共聚物。

10 所述三元共聚物的产量为 83.0 g, 催化剂效力为 120 万。获得的高弹体具有 168700 的 MW, 2.02 的 MWD, 1.7 g/10min 的 MI 和 13% 的结晶度。

#### 对比例 D

使用实施例 8 的装置和步骤和不同的催化剂, 通过将 1443 g Isopar E™、304.7 g 丁烯-1、90.9 g ENB 和 9.5 mMol 氢气装入反应器中制备乙烯/丁烯-1/ENB 三元共聚物。通过一起注射 2.0 微摩尔(0.005 M 溶液)的金属配合物(四甲基环戊二烯基)二甲基(叔丁酰氨基)硅烷钛 (II)1,3-戊二烯、6.0 微摩尔实施例 8 的助催化剂(0.015 M 溶液)、50.0 微摩尔实施例 8 的清洗剂(0.125 M 溶液)和足量的使总体积为 18 mL 的 Isopar E™, 在一干燥箱中制备所述催化剂。然后如同实施例 8 那样将所述催化剂溶液转移到反应器中。三元共聚物的产量为 157.7 g, 15 催化剂效力为 160 万。所述三元共聚物具有 46700 的 MW、1.97 的 MWD、201.7 的 MI 和 10.5% 的结晶度。

20

在实施例 10 和对比例 D 的三元共聚物之间 MW 的不同显著影响了聚合物性质诸如拉伸断裂(ASTM D1708)和断裂伸长百分率(ASTM D1708)。与对比例 C 的拉伸断裂 375 psi(2.64MPa)及与对比例 C 的断裂伸长百分率 567 相对, 实施例 10 具有 1150 psi(8.90 MPa)的拉伸断裂和 840 的断裂伸长百分率。该数据证明了改变催化剂对产生的聚合物的影响。

25

#### 实施例 11-13 和对比例 E

使用实施例 8 的装置和步骤，对于实施例 11、13 和 14 来说使用实施例 1 的催化剂，而实施例 12 使用实施例 2 的催化剂，对比例 E 使用对比例 A 的催化剂，使用表 IIIA 所示量的各组分制备 4 种乙烯/丙烯/ENB 三元共聚物。实施例 12 和对比例 E 的助催化剂是 FAB。

- 5 实施例 11、13 和 14 的助催化剂是四(五氟苯基)硼酸二(氢化牛脂烷基)甲铵。聚合结果列于表 IIIB 中。实施例 11、13 和 14 的清洗剂为(二异丙酰氨基)二乙铵。实施例 12 的清洗剂为 DIBAL-NS，对比例 E 的清洗剂为 MMAO。

表 IIIA

实施例	溶剂 质量(g)	负载的 C3(g)	负载的 ENB(g)	H <sub>2</sub> (mmol)	催化剂 (微摩尔)	催化剂(摩 尔浓度)	助催化剂 (微摩尔)	助催化剂(摩 尔浓度)	清洗剂(微 摩尔)	清洗剂(摩 尔浓度)	聚合物 质量
11	1449.7	305.8	90	3.6	2.5	0.005	3.75	0.0075	62.5	0.05	60
12	1447.7	206.4	40	9.84	1.52	0.005	4.5	0.015?	37.5	0.05	130.7
13	1460.5	205.7	39.5	6.86	1	0.005	1.5	0.0075	10	0.05	71
E	1467	307.6	90	3.65	2	0.005	6	0.015	20	0.05	203.4
14	1461.0	205.8	36.5	13.8	1.5	0.005	2.25	0.0075	7.5	0.05	93.8

表 IIIB

实施例	催化剂效力	B 值	RR <sub>0</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (重量%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (重量%)	ENB(重量%)	MV	Mw	MWD	Tg(°C)	结晶度(%)
11	0.37	--	--	55.4	32.3	12.4	122.2	277600	1.99	-42.1	0.0
12	1.36	--	--	67.2	26.2	6.6	69.6	176900	1.82	-36.5	7.0
13	1.48	--	--	66.0	27.0	6.8	138.1	264800	1.98	-42.5	4.8
E	2.12	--	--	49.1	45.5	5.5	13.9	95200	1.90	-47.5	14.7
14	1.31	0.95	1.22	62.4	31.6	6.1	69.0	158400	2.05	-47.3	6.5

--是指未测定

99.10.27

表 IIIB 中的数据证明了在本发明中使用优选的催化剂产生的聚合物比相同条件下使用另外的催化剂产生的聚合物具有更大的 ENB 含量、更高的 Mw 或者两者均有。

#### 实施例 15

使用实施例 3 的催化剂、以 FAB 作为助催化剂、MMAO 作为清洗剂并使用实施例 8 的步骤和装置，使用表 IVA 中所示的组分量制备乙烯/丙烯/ENB 共聚物。所述共聚物具有如表 IVB 所示的性质。

表 IVA

实施例	溶剂 质量(g)	负载的 C <sub>3</sub> (g)	负载的 ENB(g)	H <sub>2</sub> (mmol)	催化剂 (微摩尔)	催化剂 (摩尔浓度)	助催化剂 (微摩尔)	助催化剂 (摩尔浓度)	清洗剂 (微摩尔)	清洗剂 (摩尔浓度)	聚合 物质量(g)
15	1455.7	207.2	40.9	18.6	1.5	0.005	4.5	0.015	15	0.05	135

表 IVB

实施例	催化剂效力	RRP	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (重量%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (重量%)	ENB(重量%)	MV	MW	MWD	Tg(°C)	结晶度(%)
15	0.63	--	66.9	26.5	6.6	95.8	220300	1.92	-45.4	7.8

--是指未测定

99.10.27

表 IVB 的数据显示了一种不同的优选催化剂结合本发明方法获得的类似的结果。

用上面所公开的其它催化剂、助催化剂、清洗剂 and 工艺参数可期待获得类似于实施例 1-15 中所示的结果。

5

99.10.27

# 说明书附图

5

图 1  
连续聚合方法

10

